

① Int. Cl. ② 日本分類
C 10 g 18 D 6
C 10 m 18 E 21
B 01 j 13(9) G 11
13(9) G 32

日本国特許庁

③ 特許出願公告

昭45-36227

④ 特許公報

⑤ 公告 昭和45年(1970)11月18日

発明の数 1

(全4頁)

1

2

⑥ 石油潤滑油の安定化方法

⑦ 特 願 昭39-58599
⑧ 出 願 昭39(1964)10月16日
⑨ 発 明 者 酒井芳紀
和歌山県海草郡下津町大字丸田
65
同 世良力
和歌山県海草郡下津町大字方448
同 高月暁
和歌山県海草郡下津町大字方390
⑩ 出 願 人 丸善石油株式会社
大阪市南区長堀橋筋1の3
代 表 者 官森和夫
代 理 人 弁理士 沢田祥充

発明の詳細な説明

本発明は石油潤滑油の安定化方法に係る。特に本発明は石油潤滑油原料留分を特殊な触媒の存在下に接触水素化せしめることにより、熱、光等に安

定な潤滑油を得る方法を提供するものである。
従来石油類の水素化は水素化脱硫、水素化分解、芳香族核水添、水素仕上げなどのために広く行われている。しかるに公知の水素化触媒たとえば Mo, Mc-Co, W, Ni, Mo-Ni-Co, W-Ni 等の金属の化合物を活性成分とする触媒を用いてこれらの反応を行うと、目的とする主反応は充分行われるが、併発する好ましくない副反応のために水素化炭化水素油を他の処理法によるものよりも充分安定なものとすることはできない。これは適用する油がたとえば減圧留出油などのような重質油の場合には特に著しい。

従来公知の触媒におけるこれらの欠点は石油中に存在する天然酸化防止剤と関連のあるイオウ化合物を過度に除去したり、色および色安定性あるいは熱安定性に関係ある樹脂質、多環芳香族類などの不安定成分の除去が充分に行われな

る。に水素化を潤滑油の製造に応用する時に問題となる。

従つて公知の水素化触媒を用いる場合には、たとえばオイル・アンド・ガスジャーナル53巻

5 26号81~84頁(1954年)などにあるように原料油を溶剤抽出する、あるいは例えば米国特許第2973317号等にあるように水素化油を酸処理する等、補助精製手段によつて安定成分を除去しなければ充分な結果を得ることができなかった。

本発明者等は従来の触媒によるこれらの欠点を解決し、熱あるいは光に対して優れた安定性を示す高品位の石油潤滑油を補助精製手段なしに水素化のみによつて製造しうる触媒について研究を重ねた結果、(1)ニッケルの化合物と(2)周期律表の第1族および第2族の第2~5周期に属する特定の金属の化合物とまでを活性成分とした触媒がこの目的を達成するものであることを見出し本発明の方法を確立した。

20 従つて本発明の要旨は石油潤滑油原料留分を比較的温和な条件下で水素の存在下に活性成分として(1)ニッケルの化合物と(2)ナトリウム、カリウム、銅、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、カドミウムまたはストロンチウムの化合物の1種以上とを含む触媒と接触せしめることを特徴とする石油潤滑油の安定化方法に存する。

本発明において用いられる触媒は活性成分としてニッケルの化合物と、ナトリウム、カリウム、銅、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、カドミウムまたはストロンチウムの化合物の1種以上との両者を含む。一般に触媒上の全活性金属の原子数に対するニッケルの原子数の割合は30%以上、特に70%以上が好ましい。また、これらの金属の化合物としては硝酸塩、硫酸塩、有機酸塩、酸化物、硫化物、水酸化物などをあげることができる。これらの金属化合物は普通担体と共に用いられる。担体としてはアルミナ、シリカ、マグネシア、シリカーアルミナなどの合成酸化物、煉瓦、砂、けい藻土、

30

35

白土、活性炭などの天然品を用いることができるが、アルミナあるいはシリカ含有アルミナを用いることが好ましい。担体上に付着せしめる触媒活性成分の全量は金属として計算して全触媒重量の20%以下で充分である。

触媒の製造法および成型法は特定方法による必要はなく公知の方法のいずれを用いても活性の高い触媒を得ることができる。

一般に上記化合物の水溶液を担体にしみこませたもの、散布したもの、脱水吸着させたもの、上記化合物と担体とを同時に沈殿させたもの、上記化合物と担体の混合物などをそのままあるいは湿式または乾式で成型する。

触媒の焼成は200℃以上好ましくは400～600℃でたとえば空気、窒素、水素、などの雰囲気下で行われる。昇温に際しては室温から約200℃までおよび約300℃から焼成温度までは比較的早く昇温してもよいが、約200℃から約300℃の間は特に温度を徐々に上げる必要がある。焼成温度には2～12時間程度触媒焼成が完了するに必要な時間だけ保つ、この焼成の結果触媒は酸化物状態となることが多い。このようにして製造した触媒は多くの場合そのまま用いられるが類似の公知触媒において知られていると同じく、石油留分などのようにイオウを含んだ油を処理するときには反応中に硫化物となりより高い活性を示すようになる。従つて使用前にあらかじめ活性化しておくと同本触媒を更に高活性の状態で使用することができる。このような場合は200℃以上で、かつ焼成温度と異なる温度下で水素および/または硫化水素有機イオウ化合物などの硫化剤で処理することが好ましいが、特に300～500℃で該温度下で気体となる硫化剤と水素とを同時に用いて処理することが好ましい。

本発明の水素化方法においては以上のようにして得られた特殊な触媒を用いるため、水素化に当たつて次の如き反応条件がとられる。反応温度は一般公知の水素化触媒と同じく300～400℃でもよいが本発明の触媒はむしろより温和な200～350℃の範囲で用いる時にその特徴が著しい。反応圧力は20～300 kg/cm²ゲージで充分である。その他の条件はH₂/Oil比30～1000 ℓ/ℓ、液空間速度0.2～10 ℓ/ℓ・hr, Cat/Oil比0.01～0.5 wt/wtの範囲内で、要求される製品品質に応じた値をとることができる。

る。

これらの反応条件は公知の水素化触媒を用いる場合よりも温和であり、また収率はほとんど定量的である。溶剤抽出あるいは酸処理などの補助精製手段を要する従来の触媒による水素化方法においてはエクストラクト、酸スラッジ、白土付着油などによる油損失が大きいので総合収率が低いが、本発明の方法においては補助精製手段を必要としないので、これらの損失が全くなく、公知の方法に比し著しく経済的である。また本発明において使用する触媒は上記反応条件下において好ましくない副反応を抑制して目的とする主反応を選択的に促進するので本発明の方法によれば安定化された石油潤滑油を極めて高収率で得ることができる。特に本発明の方法は減圧留出油などの高粘度油の水素精製、あるいは従来の方法で精製された石油潤滑油の水素仕上げなどに適用する時著しい特徴を示し、安定性の優れた石油潤滑油を得ることができる。

次に本発明の実施例及び比較例を示す。第1表に示す実施例1～8及び比較例1の触媒は次の様にして調整したものである。まず各活性金属の硝酸塩を担体として使用するアルミナに加えしみ込ませた後濾別し110℃で18時間乾燥後550℃で2時間焼成する。次に温度400℃、圧力45 kg/cm²ゲージでH₂S 50%、H₂ 50%より成るガスで4時間加熱処理して活性化した。ただし実施例3～8および比較例1の触媒は各活性金属の硝酸塩をアルミナにしみ込ませた後これを炭酸アンモンを含む水溶液に浸漬し、水洗後乾燥した。比較例2に使用した触媒は市販の最新型高活性Mo-Ni-Co系水素化脱硫触媒である。

使用した原料は中東系原油より得た減圧留出油であり、その性状は第1表に示すとおりである。

反応条件は温度325℃、圧力65 kg/cm²ゲージ、水素ガスの油に対する量60 N m³/m³、触媒の油に対する量10重量%であり、この条件下で4時間反応させ、反応後蒸留して軽質分と硫化水素を除き製品を得た。製品の収率、性状は第1表に示すとおりである。

第 1 表

	原 料 油	実施例 1	実施例 2	実施例 3
触媒中の活性金属 組 成 (Wt %)		Ni 7.75 Na 0.28	Ni 7.52 K 0.22	Ni 6.03 Cu 0.34
収 率 (Vol %)	—	99.5	99.0	99.6
比 重 ($15/4^{\circ}\text{C}$)	0.934	0.931	0.929	0.928
全イオウ分 (Wt %)	3.18	3.17	2.77	2.73
粘度 (CSat 50 $^{\circ}\text{C}$)	81.3	81.3	69.8	70.0
残留炭素 (Wt %)	0.55	0.39	0.26	0.31
ユニオン色	dil 3 1/2 ⁺	3 ⁺	2 1/2 ⁺	3 1/2
安定度 (mg)	210.2	16.9	20.6	12.6

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
触媒中の活性金属 組 成 (Wt %)	Ni 6.92 Mg 0.37	Ni 7.27 Ca 0.37	Ni 5.90 Zn 0.18	Ni 5.65 Cd 0.60
収 率 (Vol %)	99.5	99.2	99.5	99.4
比 重 ($15/4^{\circ}\text{C}$)	0.930	0.929	0.930	0.932
全イオウ分 (Wt %)	2.91	2.74	2.76	3.18
粘度 (CSat 50 $^{\circ}\text{C}$)	69.0	64.4	69.0	74.5
残留炭素 (Wt %)	0.32	0.36	0.30	0.27
ユニオン色	2 1/2 ⁺	3 ⁻	2 1/2 ⁺	2 1/2 ⁺
安定度 (mg)	17.7	15.9	12.2	11.4

	実施例 8	比較例 1	比較例 2
触媒中の活性金属 組 成 (Wt %)	Ni 7.09 Sr 0.26	Ni 8.10	Mo 7.33 Ni 3.59 Co 0.30
収 率 (Vol %)	99.5	99.2	97.2
比 重 ($15/4^{\circ}\text{C}$)	0.931	0.929	0.921
全イオウ分 (Wt %)	3.11	2.64	1.46
粘度 (CSat 50 $^{\circ}\text{C}$)	68.8	60.6	46.9
残留炭素 (Wt %)	0.46	0.27	0.25
ユニオン色	2 1/2 ⁺	2 1/2 ⁻	3 1/2
安定度 (mg)	22.8	87.0	53.1

なお、原料油のユニオン色はそのまま測定すると 8 を超えるので JIS K 2511 の方法に従って原料油 15 容量%に対し、セイボルト色が +21 以上の灯油を 85 容量%加えて測定したものである。また安定度は次の方法により評価したものを示す。即ち試料油 20 g を内径 53 mm のガラス容器に入れて 170 $^{\circ}\text{C}$ の空気浴中で 24 時間加熱する。その後 3 時間デシケーター中で放冷し、

沈殿ナフサ 100 ml を加えて希釈した後、更に 20 時間放置してスラッジを析出させる。生成するスラッジの量をゲーデルツボで濾過して求めその mg 数を安定度とした。この評価による数値の小なる程安定な石油潤滑油といえる。

第 1 表から明らかな如く、本発明の方法によつて得られた石油潤滑油は極めて良好な安定性を有している。

なお上記実施例1～8ではニッケルの化合物と組合わせる活性成分としての金属の化合物は1種のみを用いたが、これら金属の化合物は二種以上の混合物（例えばナトリウムとカリウム、マグネシウムとカルシウム、銅と亜鉛、ナトリウムとマグネシウムとカルシウム、カドミウムと亜鉛と銅、ナトリウムとストロンチウム等）をニッケルの化合物と組合わせて用いても実施例1～8と同様に安定性の良好な石油潤滑油を得ることができた。

特許請求の範囲

- 1 石油潤滑油原料留分を比較的温和な条件下で

水素の存在下に活性成分として(1)ニッケルの化合物と(2)ナトリウム、カリウム、銅、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、カドミウムまたはストロンチウムの化合物の1種以上とを含む触媒と接触せしめることを特徴とする石油潤滑油の安定化方法。

引用文献

- 特 公 昭34-3780
10 特 公 和37-13170
英国特許 806667